

公開特許公報

昭53-11989

⑤Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑥日本分類 ⑦公開 昭和53年(1978)2月2日  
 C 08 F 8/42 26(3) F 113 6779-45  
 C 01 B 33/12 15 F 13 2121-41 発明の数 2  
 C 08 L 33/04 25(1) C 142.1 7438-48 審査請求 有

(全 9 頁)

④シリカ複合体組成物及びその製造方法

平塚市東八幡4丁目17番1号

関西ペイント株式会社技術本部

内

⑪特 願 昭51-86167

⑫出 願 昭51(1976)7月20日

⑬発 明 者 三代沢良明

⑭出 願 人 関西ペイント株式会社

尼崎市神崎365番地

明 細 書

1. 発明の名称

シリカ複合体組成物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 水分散性シリカ、水溶性もしくは水分散性のアクリル共重合体およびジ又はトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物からなるシリカ複合体組成物。

2. 水分散性シリカの粒子径が $7 \sim 100 \text{ nm}$ で、 $\text{pH}$ が $8 \sim 4$ 又は $8.4 \sim 10$ である特許請求の範囲第1項記載のシリカ複合体組成物。

3. 水溶性もしくは水分散性のアクリル共重合体が、それを構成する不飽和エチレン性単量体において、ヒドロキシシル基を分子内に有する単量体およびカルボキシシル基を分子内に有する単量体をそれぞれ $2$ 重量%以上含有するアクリル共重合体である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のシリカ複合体組成物。

4. 水分散性シリカと水溶性もしくは水分散性のアクリル共重合体との配合割合が、固形分の重

量百分比で $1.0 : 9.0$ ないし $7.5 : 2.5$ である特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載のシリカ複合体組成物。

5. ジ又はトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物の添加率が、水分散性シリカと水溶性もしくは水分散性のアクリル共重合体の混合物の固形分に対して $0.5 \sim 1.5$ 重量%である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項記載のシリカ複合体組成物。

6. 水分散性シリカ、水溶性もしくは水分散性のアクリル共重合体およびジ又はトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物を混合し、 $10^\circ\text{C}$ 以上沸点以下の温度で反応させることを特徴とするシリカ複合体組成物の製造方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明はシリカ（二酸化けい素または無水けい酸）とアクリル共重合体とを主成分とするシリカ複合体組成物に関する。さらに詳しくは高硬度、耐摩耗性、離脱性の透明性被覆を形成する水分散

性のシリカ複合体組成物に関する。

従来、主として金属の腐食予防および加飾用として有機重合体を被膜形成要素とした塗料が用いられている。この有機重合体は透明で、かつたわみ性があり、被膜形成の容易さ、被覆性のよい点などから広範囲な用途をもつ。しかしながら、有機重合体より得られる被膜は一般に硬度が低く傷つき易いこと、可燃性であることなどで必ずしも十分な性能であるとは云えない。さらに、近時石油資源の枯渇および有機溶剤に起因する公害などにより、有機重合体を主成分とするものに代る被覆材の開発が要望されている現状にある。一方、資源的には無尽蔵といわれる無機重合体は高硬度、耐摩耗性、不燃性、水溶性ないしは水分散性等の利点を有するものの、被膜の連続性がなく、かつ柔軟性、耐衝撃性などの機械的性質が著しく劣るとともに、造膜にさいしては数百度の高温を必要とし、通常の金属材料の被覆材としては実用性に乏しいという欠点を有している。

本発明者は、有機重合体有する被膜形成性、

- 3 -

③、(1)又は④において、アクリル共重合体を構成する不飽和エチレン性単量体中に、ヒドロキシル基を分子内に有する単量体およびカルボキシル基を分子内に有する単量体をそれぞれ8%（重量%、以下同じ）以上含有する水溶性もしくは水分散性のアクリル共重合体を用い、

⑤、(1)、④又は⑥において、水分散性シリカと水溶性もしくは水分散性のアクリル共重合体との混合割合を固形分の重量百分比で10：90ないし75：25とし、

⑥、(1)、④、⑤又は⑥において、ジ又はトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物の添加率を、水分散性シリカと水溶性もしくは水分散性のアクリル共重合体の混合物の固形分に対し0.5～1.5%とすることを実施態様とするものである。

本発明に係るシリカとアクリル共重合体との複合体（以下「シリカ複合体」と略称する）に用いられる水分散性シリカは、いわゆるコロイダルシリカであって、粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、とくに10

- 3 -

被覆性、柔軟性などの長所と、無機重合体有する硬さ、不燃性などの特長を備えたまったく新規な工業用被覆材料を創製することを目的として、鋭意研究探索を重ねた結果、シリカがヒドロキシル基およびカルボキシル基を分子内に包含する有機重合体とくにアクリル共重合体と、特定反応条件のもとにおいて容易に結合し、シリカとアクリル共重合体の複合体が得られ、このものが上記目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、(1)水分散性シリカ、水溶性もしくは水分散性のアクリル共重合体およびジ又はトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物からなるシリカ複合体組成物、ならびに、(2)上記(1)における成分を混合し、10℃以上沸点以下の温度で反応させることを特徴とするシリカ複合体組成物の製造方法を製旨とし、

④、(1)において、粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ で、PHが8～9又は8.6～10である水分散性シリカを使用し、

- 4 -

$\sim 50 \mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、通常水性分散液として供給されているものをそのまま使用することができる。粒子径が $1 \mu\text{m}$ に満たないものは、分散状態の安定性が低いため均一なシリカ複合体を製造することが困難であり、また、 $100 \mu\text{m}$ をこえる大粒子径のものをを用いると、配合されたシリカ粒子の全表面積が相対的に小さくなるためアクリル重合体との複合の程度を充分に高めることが困難であって、製造されたシリカ複合体の透明度が低く、乾燥・硬化被膜を形成させた場合にたわみ性、耐衝撃性などの機械的性質が不充分であり、用途の広いシリカ複合体を得ることができない。

上記範囲の粒子径のコロイダルシリカは、水性分散液の状態で酸性側、塩基性側のいずれであっても用いることができ、対象とする水溶性もしくは水分散性のアクリル共重合体の安定領域に応じて適宜選択することができる。すなわち、酸性側のコロイダルシリカとしては、たとえば商品名スノーテックス-O又はスノーテックスOL（日産

- 6 -

化学工業会社製)で市販されている非安定化シリカ(PH8~4)が利用できる。一方、塩基性側のコロイダルシリカとしては微量のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミンの添加によって安定化したシリカ(PH8.4~10)があり、商品名スノーテックス30、スノーテックス0、スノーテックスH(以上は日産化学工業会社製)、商品名ルドックスH8-40、同H8-80、同LB、同BM-80、同TM、同AB、同AM(以上は米国、デュポン社製)、商品名ナルコーク(米国、ナルコケミカル社製)、商品名シトン(米国、モンサントケミカル社製)などをあげることができる。

シリカ複合体を形成させるアクリル共重合体は、通常の不飽和エチレン性単量体を用い溶液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法によって合成される水溶性もしくは水分散性アクリル共重合体であって、該アクリル共重合体を構成する単量体中には必須成分としてヒドロキシ基を有する単量体およびカルボキシ基を有する単量体を、

- 1 -

不飽和エチレン性単量体を適宜配合することができる。かかる単量体としては、たとえば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、スチレン、α-メチルスチレン、ジメチルスチレン、ジビニルトルエン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、3-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレートの如きアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、3-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、グリンジルメタクリレートの如きメタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル等があげられる。これらの不飽和エチレン性単量体は共重合体の必要とする性質に応じて適宜配合し、通常の合成方法で重合させることができる。かくして得られたアクリル共重合体をコロイダルシリカと複合

- 2 -

単量体配合の時点でそれぞれ少なくとも2%含有することが必要であり、好ましくはそれぞれ8~60%の含有率が選ばれる。これらの官能性単量体は、該アクリル共重合体を水溶化ないしは水分散化する目的ばかりでなく、コロイダルシリカ及び後述するシラン化合物との反応基として重要である。かかる反応基を分子内に有する不飽和エチレン性単量体としては、3-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシ-1-メチルエチルアクリレート、3-ヒドロキシ-1-メチルエチルメタクリレート、3-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸等があげられる。

上記の必須単量体に対して、さらに樹脂の便さ、たわみ性、架橋性等を付与する目的で共重合性の

- 3 -

化するには、この共重合体を水溶化ないしは水分散化することが必要であり、このためには乾燥被膜にした状態で水可溶性成分として残留しないような水溶化剤ないしは水分散化剤を選定しなければならない。かかる目的に適合する水溶化剤ないしは水分散化剤としてはアミン化合物が好適であり、たとえば、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどの脂肪族アミン類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミンなどのアルカノールアミン類、ピリジン、ピペリジンなどの環状アミン類などがあげられる。これらのアミンの使用量は、対象となるコロイダルシリカの安定領域(PH8~4および8.4~10)に相応する割合で、アクリル共重合体の酸価から調整することができる。

本発明の組成物における第三成分としてのジ又はトリアルコキシ(あるいはアルコキシアルコキシ)シラン化合物(以下、「シラン化合物」と略称する)は、上述したシリカとアクリル共重合体

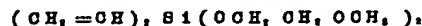
- 10 -

との複合化に対する触媒として機能するとともに、両者の架橋剤として作用し、透明性の複合被膜を形成させるために重要な役割を果たす。かかる作用効果を発揮させるため、シラン化合物はコロイダルシリカの水性分散液が酸性であるが塩基性であるかに応じて、下記に例示したものの中から適宜選択される。

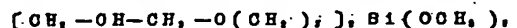
ジビニルジメトキシシラン



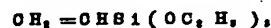
ジビニルジ-β-メトキシエトキシシラン



ジ(γ-グリシドプロピル)ジメトキシシラン



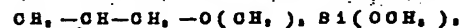
ビニルトリエトキシシラン



ビニルトリス-β-メトキシエトキシシラン



γ-グリシドプロピルトリメトキシシラン



- 11 -

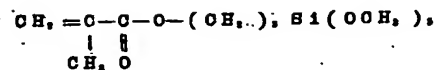
50%の範囲が選ばれる。シリカ分が10%未満であると、シリカ複合体であることの特長たとえは被膜の難燃性、硬度などを充分に発揮させることができず、また、シリカ分が95%をこえると、被膜の透明性が低下し、かつ有機重合体の特長たとえは被膜状としたときの連続性、たわみ性なども充分でなくなるため、実用性の低いシリカ複合体しか得られない。

第三成分であるシラン化合物の使用割合は、水分散性シリカと水溶性もしくは水分散性のアクリル共重合体の両成分の固形分重量合計に対して通常0.5~1.5%、好ましくは1~1.0%であって、0.5%未満では添加による反応促進効果および架橋効果が明瞭でなく、また1.5%をこえて添加しても、これらの効果をさらにいじめるしくすることを期待できない。

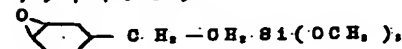
本発明に係るシリカ複合体組成物を製造するには、まず、シリカとアクリル共重合体両者の水性分散液もしくは水溶液を混合分散したのち、充分に攪拌しながらシラン化合物を混合する。

- 13 -

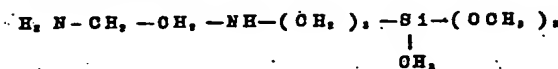
γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン



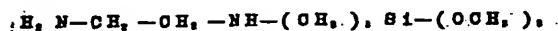
β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン



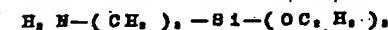
N-β-アミノエチル-γ-プロピルメチルジメトキシシラン



N-β-アミノエチル-γ-プロピルトリメトキシシラン



γ-アミノプロピルトリエトキシシラン



本発明の組成物における水分散性シリカと水溶性もしくは水分散性のアクリル共重合体の配合割合は、固形分の重量百分比で10:90ないし15:85、好ましくは30:70ないし50:

- 12 -

通常これらの成分の割合は、混合液中における全固形分が10~40%を占めるように調節し、反応の進行を容易にする。かかる方法にしたがって調整した混合液は常温下、好ましくは10℃以上で熟成することによってシリカ複合体とすることができるが、強じんな被膜を得るためには上記の混合液を50℃以上、沸点(通常105~110℃程度)以下の温度で連続的に加熱することが望ましく、具体的には50~90℃で加熱することによって8成分間の結合が充分におこなわれる。加熱を継続するにしたがって混合液の粘度は徐々に上昇するが、遂には粘度一定となり変化が認められなくなるから、その時期をもって終点とし加熱を停止すればよい。通常は終点に至るまでに0.5~5時間を必要とする。

シリカとアクリル共重合体とを水分散状態で加熱した場合の化学的相互作用については、これを充分に明らかにするに至っていないが、シリカの水溶性分散液とアクリル共重合体の水性分散液もしくは水溶液とをそれぞれ単独または両者の混合

- 14 -

系で加熱した場合には、粘度の上昇が認められず、さらには透明性被膜が得られない。一方、本発明のごとくシラン化合物を混合した系においては、加熱時間とともに系の粘度に上昇が認められるところから、おそらく、シラン化合物の触媒的作用によって、シリカ粒子表面に存在するシラノール性-OH基とアクリル共重合体のアルコール性-OH基との間に脱水縮合反応が起り、 $\text{>Si-O-C<}$ の形の共有結合を生成するであろうと推測され、また、アクリル共重合体のカルボキシル基とシリカ粒子表面のシラノール性-OH基との反応により $\text{>Si-O-C(=O)-O-}$ 結合を形成する可能性も考えられる。

さらに、シラン化合物自体のエステル部位の加水分解によって生成したシラノール性-OH基とシリカとの反応、およびシラン化合物中の有機基とアクリル共重合体との相互作用によるシラン化合物の架橋剤的役割による反応系も当然予測することができる。

シリカとアクリル共重合体との間の結合の生成

- 15 -

せしめ得るにすぎなかったことと比較すると、すぐれた透明性とたわみ性とを有する難燃性被膜を形成せしめ得るところに特徴がある。また、架橋剤としてアミノプラスチック樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネートなどを混合して硬化させた被膜は耐アルカリ性にすぐれた性質を示し、無機質被膜の欠点であるアルカリ可溶化が発現しない。

本発明のシリカ複合体組成物を被覆用材料として用い、とくに導電性物体の表面への塗布を行なう場合、ハケ塗り、吹付塗りなどの一般の塗布方法のほか、この複合体の分散液が塩基性である場合には、複合体中のカルボキシル基が負に帯電していることを利用し、電着塗装方法を適用して、被塗物体を陽極にして通電することにより被塗物体表面に複合体被膜を均一に塗着させることができる。塗布後の被膜を乾燥・硬化させるには、アクリル共重合体を構成する単量体の種別と性質に応じて、たとえば常温～350℃の温度で自然乾燥ないし加熱硬化すればよい。

このシリカ複合体を含有する分散液に対しては、

- 17 -

を示す事実として、コロイダルシリカのもっとも不安定な水素イオン濃度の範囲すなわち $\text{PH}8\sim8$ においてアクリル共重合体をシリカと単に混合すると凝集・ゲル化するが、これらの混合物を加熱処理せしめた後の系は、加熱前とは異なって凝集・ゲル化しないことが挙げられる。

本発明の方法により製造されるシリカ複合体組成物は、シリカおよびアクリル共重合体の両者の長を兼ね具えたものであって、種々の目的に利用することができる。とくに、このシリカ複合体組成物が水性分散液として製造されるところから、そのまま液状の被覆用材料として種々の物体表面を被覆する目的で用いると、シリカの不燃性、硬さ、耐摩耗性およびアクリル共重合体のたわみ性、素地との密着性などのすぐれた長を併せ有する被膜を形成させることが可能である。とくに、従来のケイ酸塩類を素材とする無機質不燃塗料がほとんどたわみ性を有しないものであったこと、および有機質の被膜形成要素を用いた難燃塗料が、多量の分散成分を含有して不透明被膜を形成

- 16 -

また、顔料等を分散させて光学的隠ぺい力のある被覆用組成物とし、あるいは染料を溶解させて有彩透明の組成物とすることもできる。

本発明のシリカ複合体組成物を難燃塗料として用いた場合には、従来のたとえばフッ素樹脂、リン化合物あるいは塩素化合物を難燃化剤として用いたものとは異なり、分解温度にまで加熱を受けた場合にも発炎・燃焼しない。

以下に実施例比較例および試験例を示す。これらの例は本発明をより詳細に説明するためのものであって、本発明になんら制限を加えるものではない。

#### 実施例 1

1. 2三口フラスコ中に後記の製造方法によって合成したアクリル共重合系水分散樹脂（合成例1、固形分30%の水分散液）87.5gを仕込み、室温下（28～35℃）で十分攪拌しながら「スノーテックス-B」（日産化学工業会社製、粒子径10～30μmの水性コロイダルシリカ分散液、 $\text{SiO}_2$ 含有量30%、 $\text{PH}9\sim10$ ）13.5gを約

- 18 -

10分を要して滴下した。滴下終了後、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業会社製、商品名「KBM508」）1.5gを攪拌下で滴下混合し、ついで10分間室温で攪拌することによって、乳白色のやや粘りような（30℃での粘度55センチポイズ）水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### 実施例3

実施例1におけるアクリル共重合系水分散樹脂とコロイダルシリカ（スノーテックスN）の混合物を85℃に加熱した状態で、攪拌下で実施例1に記載のシラン化合物（KBM508）1.5gを添加し、同温度にて2時間保持して反応せしめ、乳白色で粘りような（30℃での粘度440センチポイズ）水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### 実施例4

実施例3におけるアクリル共重合系水分散樹脂の量を350gとし、スノーテックスNの代りに「スノーテックス0」（日産化学工業会社製、粒子径約10～30 $\mu$ mの水性コロイダルシリカ

分散液、B10、含有量30%、PH8.5～9.0）250gを用いたほかは実施例3と同じ条件で反応させたところ、粘度（30℃）640センチポイズの乳白色、水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### 実施例5

実施例3におけるアクリル共重合系水分散樹脂を後記配合例3の樹脂875gにかえ、コロイダルシリカに「スノーテックス30」（日産化学工業会社製、粒子径10～30 $\mu$ mの水性コロイダルシリカ分散液、B10、含有量30%、PH9.5～10.0）135gを用い、シラン化合物（KBM508）の添加量を8gとして実施例3の方法に準じて反応させたところ、粘度（30℃）540センチポイズの乳白色、水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### 実施例6

実施例1におけるアクリル共重合系水分散樹脂を後記配合例3の樹脂150gにかえ、スノーテックスNを350g、シラン化合物（KBM508）を5gとして実施例1の方法に準じて反応させたところ、粘度（30℃）130センチポイズのシ

- 19 -

リカ複合体組成物を得た。

#### 実施例7

後記配合例4のアクリル共重合系水分散樹脂（固形分30%の水分散液）350gと、スノーテックスN250gを混合し、50℃に加熱したのち、攪拌下で $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン10gを添加し、同温度で1時間保持して反応せしめ、粘度（30℃）830センチポイズのシリカ複合体組成物を得た。

#### 実施例8

実施例3におけるシラン化合物をN-ブチルアミノエチル- $\gamma$ -プロピルメチルジメトキシシランとしたほかは、実施例3と同じ配合及び反応条件で反応させたところ、粘度（30℃）1800センチポイズの乳白色、水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### 実施例9

実施例3におけるシラン化合物を $\gamma$ -グリシドプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業会社製、商品名「KBM408」）としたほかは、実施例

3と同じ配合および反応条件で反応させたところ、粘度（30℃）850センチポイズの乳白色のシリカ複合体組成物を得た。

#### 実施例10

実施例3におけるアクリル共重合系水分散樹脂を市販のヒドロキシシル基およびカルボキシシル基を含有するアクリル樹脂（商品名「アルマテックスEV-Z3085」、三井東洋化学工業会社製、分子量約100,000の水分散性エマルジョン樹脂、PH2.0、固形分30%の水分散液）875gにかえ、この樹脂にジメチルアミノエタールを1g添加してPH4に調整したのち、「スノーテックス0」（日産化学工業会社製、粒子径10～30 $\mu$ mの水性コロイダルシリカ分散液、B10、含有量30%、PH8～9）135gおよびシラン化合物（KBM508）1.5gを混合し、実施例3と同じ反応条件で反応せしめたところ、チキソトロピー性で白色のシリカ複合体組成物が得られた。

#### 実施例11

実施例9におけるコロイダルシリカを「スノー

- 22 -

- 21 -

デックス0L」(日産化学工業会社製、粒子径約45mμの水性コロイダルシリカ分散液、810、含有量80%、PH4.0)とし、シラン化合物をジビニルジメーメトキシエトキシシランとしたほかは、実施例9と同じ配合及び反応条件で反応せしめたところ、チキソトロピック性で白色のシリカ複合体組成物が得られた。

#### 試験例

実施例1～実施例10で製造された水分散性のシリカ複合体組成物に脱イオン水を添加してそれぞれ刷毛塗りに適する粘度に調節し、これらを厚さ0.5mmの銅板に刷毛塗りしてそれぞれ厚さ約80ミクロン(ただし、耐燃焼試験用の塗板では50±5ミクロン)の被膜を形成させた後、さらに180℃で80分間焼付けて硬化させ塗板を作成した。

なお、実施例1および8のシリカ複合体組成物のそれぞれに水溶性メラミン樹脂(商品名「サイメル808」、米国、シアナミドインターナショナル社製、成分はヘキサメトキシメチルメラミン)

を固形分重量比で90:80(メラミン樹脂)に配合した塗液についても、上記と同じ塗装条件によって塗板を作成した。

これらの塗板の被膜の状態はいずれも透明ないし半透明で、平滑性の良好なものであった。

比較例として、実施例1で用いたアクリル共重合系水分散樹脂のみをそのまま(比較例1)、比較例1の樹脂に水溶性メラミン樹脂(サイメル808)を固形分重量比で90:80(メラミン樹脂)の割合で添加した水性の組成物(比較例8)実施例1においてシラン化合物を添加しなかったアクリル共重合系水分散樹脂とコロイダルシリカの水性混合液(比較例8)、実施例1におけるアクリル共重合系水分散樹脂を後配合成例5の水酸基を含まない樹脂にかえ、実施例1の配合と反応条件で作成した水分散性の組成物(比較例6)等についても、上記と同様な塗装条件によってそれぞれ塗板を作成した。

以上の各塗板について、被膜の外観調査、被膜硬度測定(鉛筆引きかき値)、エリクセン押出試

験、耐水試験、耐摩耗性試験および耐燃焼性試験を実施した。得られた試験結果をつぎの表に示す。なお、表には記載しなかったが、直径1mmの鉄棒の周りにそって180°折曲げる屈曲試験においては、いずれの塗板も被膜に欠損、き裂を生じなかった。

表 (試験結果)

項目	被膜の外観	被膜硬度1) (鉛筆引きかき値)	エリクセン2) 押出試験	耐水試験3) (時間)	耐摩耗試験4) (mg)	耐燃焼性試験5)
実施例1	透明	4H	95	816	80	A
実施例2	透明	4H	100	812	30	A
実施例3	透明	5H	100	836	12	A
実施例4	透明	5H	100	886	12	A
実施例5	透明	5H	95	886	15	A
実施例6	透明	5H	100	812	30	A
実施例7	半透明	4H	100	816	85	A
実施例8	半透明	4H	100	816	15	A
実施例9	半透明	4H	100	816	30	A
実施例10	半透明	4H	100	816	15	A
実施例11にメラミン樹脂を配合した樹脂を配合	透明	5H	100	840	35	A~B
比較例1	透明	5H	100	888	30	A~B
比較例2	透明	—	—	—	—	C
比較例3	透明	H	80	144	70	C
比較例4	白濁	H B	60	144	65	B
比較例5	半透明	3H	90	193	60	B~C

注

- 1) 「JIS K-5400 1970 塗料一般試験方法 6.1 鉛筆引っかき試験」に準じて測定した。
- 2) 被膜表面にそれぞれ1mm間隔で各11本づつ直交しかつ素地面に達する直線状の刻みを鋭いナイフを用いてつくり、100個のどばん目が得られるように処理したのち、エリクセン押出試験機にかけて裏面から深さ5mmまで押出し変形させた。どばん目部分の中心と押出しの中心とは一致させた。つぎにどばん目部分の被膜表面に幅30mmのセロハン粘着テープを手で強く押付けて密着させ、急速に引きはがして、除かれずに残ったどばん目の数を調べ、その数で試験成績を表示した。
- 3) 800mlのビーカーに脱イオン水をそれぞれ深さ9.0mmまで入れ、周囲を固型パラフィンでシールした幅70mm塗膜部分の長さ約180mmの両面塗布の各塗板をつり下げて深さ80mmまでこれに浸し、20℃の恒温水そう中に保持して18時間目ごとに塗膜の状態を調べ、溶解、はがれもしくはふくれの発生が認められない最長の浸漬時間を示した。

- 27 -

## アクリル共重合系水分散樹脂の製造方法

## 合成例1

温度計、攪拌機、冷却器、滴下ロートを備えた1Lの四ツ口フラスコにイソプロピルアルコール180部(重量部、以下同じ)を入れ、窒素置換の後、フラスコ内の温度を約85℃に調節し、エチルアクリレート140部、メチルメタクリレート68部、スチレン15部、N-ローブトキシメチルアクリルアミド15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート88部、アクリル酸24部よりなる単量体混合液を、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)6部よりなる触媒とともに約8時間を要して滴下する。滴下終了後同温度でさらに5時間反応を続けると重合率がほぼ100%、固形分約88%、酸価約67の無色透明な樹脂溶液が得られる。この樹脂溶液500部に対してジメチルアミノエタノール106部を混合し、加水後充分に攪拌することによってPH約10のアクリル共重合系水分散樹脂を得る。

- 29 -

を示した。

- 4) 各塗板の重量を0.1mg単位の精度で測定し、テーバー式摩耗試験器の支持台に固定して、500gの荷重をかけた摩耗輪08-10を、その回転軸が塗板と平行になるようにして接触させる。摩耗くずを吸引除去しながら摩耗輪を1000回転させ、羽根等で塗膜面を清掃してからふたたび各塗板重量を測定し、試験前と比較した減少量(mg)をもって耐摩耗試験の成績とした。
- 5) 膜厚が50±5ミクロンになるように各組成物を厚さ0.5mmの軟鋼板の片面に塗布して得た各塗板を、被膜面を上に向けて水平に保持し、直立させたブンゼンバーナーの先端をその下方8cmの位置において都市ガスの燐化焰で加熱したときの被膜の燃焼状態および加熱部分の周囲での被膜の崩壊状態を観察した。

A... 加熱部分で炭化したのみのもの

B... わずかに発泡し、かつ加熱部分の直近のみで被膜崩壊が認められたもの

C... 発泡、被膜崩壊ともに著しいもの

- 28 -

## 合成例3~5

## 単量体の配合割合例と樹脂の酸価

項目 \ 合成例	3	4	5
イソブチルアクリレート	76	81	77
メチルメタクリレート	10	10	20
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5	50	10
アクリル酸	9	9	8
樹脂の酸価	66	69	22

上記の単量体配合(合成例3~5)により合成例1の重合手順にしたがって合成した後、ジメチルアミノエタノールでPH10に調整してアクリル共重合系水分散樹脂を得る。

特許出願人(140)関西ペイント株式会社



# 手続補正書

昭和52年5月31日

特許庁長官殿  
(特許庁審査官

殿)

## 1. 事件の表示

昭和51年特許願第 86167 号

## 2. 発明の名称

シリカ複合体組成物及びその製造  
方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住 所 兵庫県尼崎市神崎365番地

名 称 (140) 関西ペイント株式会社



## 4. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

(発送日 昭和 年 月 日)

## 5. 補正の対象

明細書中発明の詳細な説明の項

## 6. 補正の内容

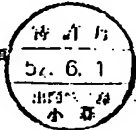
別紙の通り

特開昭53-11989(9)

補正の内容

1. 明細書中第2ページ下から第1行「難燃性」とあるを「難燃性、防食性」に訂正する。
2. 明細書中第22ページ第20行「アミノエタール」を「アミノエタノール」に訂正する。
3. 明細書中第29ページ第17行「シメチルアミノエタール」を「シメチルアミノエタノール」に訂正する。

以 上



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**